

钱祯观 编著 周实民 审
浙江大学出版社

无机与 分析

化学原理

/ WUJIYUFENXI

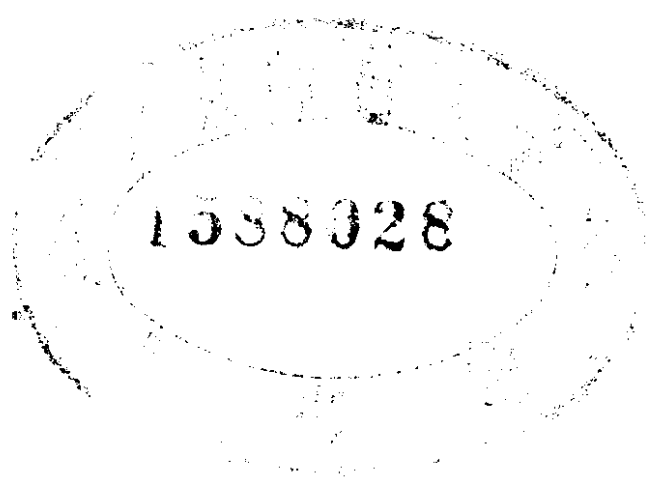
/ HUAXUEYUANLI

无机与分析化学原理

钱祯观 编 著

周实民 审

J41/212/18



浙江大学出版社

内 容 提 要

本书是为适应高校化学基础课程改革的 需要, 在浙江大学本科化工类专业《无机与分析化学》讲义的基础上编写而成的。既可作为高校化工类、生物化工类、建材类专业 70~80 授课时的教材, 也可作为农、林、医、地质等相近专业的教材以及 厂矿分析实验室有关人员培训的理论教学参考书。

全书共十一章三大部分内容, 包括原子结构和化学反应 的一般原理; 化学反应及其平衡; 滴定分析与电位、吸光、层析等基础仪器分析。

全书采用国家法定计量单位和符号。

无机与分析化学原理

钱 桢 观 编 著

责任编辑 陈晓嘉

* * *

浙江大学出版社出版

浙江大学印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

开本850×1168 1/32 印张15.3125 字数384千字

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数0001—2000

ISBN 7-308-00845-2

O·101 定价: 4.55元

前 言

本教材是根据浙江大学化工系1985年提出的课程改革方案，将无机化学与分析化学合并为一门课程，授课时为70~80学时的要求而编写的。

鉴于国内还没有一本适用于高校化工类专业、70~80学时要求的《无机与分析化学》教材，也没有现成的教学大纲为依据，编者根据浙江大学课程改革的迫切需要，结合多年的教学经验，于1986年夏编写了初稿，并逐年修改作为教学讲义，应用于化学工程、环境化工、生物化工等专业的教学实践至今。

为精简现有的两本教材《无机化学》和《分析化学》的一百多万字的篇幅，编者作了如下主观处理：

1. 考虑到现代中学化学教学水平的提高，大学生进校前已有相当水准的化学知识，将原无机化学中元素及化合物性质部分，进行了精简，将选用的部分内容融合于四大化学反应平衡等有关章节之中，同时增加了部分离子鉴定的化学反应。

2. 考虑到化工类专业的要求和后续课程的教学内容，只讨论了物质结构中的原子结构和化学键、热力学中的热化学等内容。

3. 考虑到四大平衡是无机化学与分析化学的共同基础，将其合为一体，重点讨论了平衡中的有关问题。

4. 将原分析化学中的四大滴定分析，合并为非氧化还原和氧化还原滴定两章。以误差为主线讨论了分析化学中的重要问题。这样可以加强滴定分析原理的系统性，便于学生的自学、理解和掌握。

5. 考虑到本课程是一门基础课，后续课程中还有仪器分析课，所以删除了原分析化学中的大部分仪器分析内容，只保留了基础性质的吸光光度法、电位法、层析法（简介）等内容。

在本书的编写过程中，力求做到文字通畅，重点鲜明，并注意基本概念的系统阐述，同时注意理论联系实际，加强应用环节，启发和培养学生的独立思考和独立解决问题的能力。

编者认为，化学平衡知识不但是化学中的基本概念，也是化学计算的基础，应当重点讨论。故此引入了副反应的概念，以帮助理解 and 解决许多复杂体系的处理和计算问题。终点误差是滴定分析中的重要问题，重点讨论它可以使读者对滴定分析中的选择滴定反应、选择滴定指示剂、选择滴定条件等重要问题，有一个较系统全面的了解，同时也可避免原分为四大滴定的繁琐重复的叙述。在阐述基本概念时，编者注重指出其实际意义及其相互间的联系和区别。如“分析浓度”与“平衡浓度”；“主反应”与“副反应”；“平衡常数”与“条件平衡常数”；“标准电极电势”与“条件电极电势”等等。通过这些基本概念的学习和重点内容的叙述，可使读者分清哪些是主要的，哪些是次要的，从而培养学生处理问题时的独立思考、解决实际问题的分析能力。为了取得更好的教学效果，书中安排了较多的例题和练习题，以帮助读者对所述理论的感性认识。

编者 also 认为，本书虽然将某些元素及化合物的性质，融合于化学反应平衡的有关章节之中；但结合的内容比起原无机化学还显得比较简单，不够理想。编者希望在今后的教学实践中不断地再摸索完善。

如果本书的出版，能对高校无机化学与分析化学的教学改革起到一些积极的作用，也算是对祖国的教育和科学进步事业尽了微薄之力，这也正是编者衷心期望的。

本书主要取材于书后所附参考资料。编写过程中曾获得周实

民副教授的指导和帮助并亲自审阅了全书稿，对其中许多问题的叙述作了推敲和校正；同时刘德秀副教授对本书中的热化学、化学平衡、电极电势以及周志法老师对电位分析、层析分析等基本概念和内容，提出了许多宝贵而中肯的意见；虞荣舒工程师帮助校对了部分章节。在编写和出版本书的过程中，还得到了浙江大学化工系汪大翬副教授和金光海老师以及化学系俞庆森教授和叶率官、柯桂华、陈子雯、陈德余、许惠庆、孙国芬、施荫玉、吕琼嫣等副教授的热情支持和帮助。编者在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平所限，书中错误和不妥之处一定很多，恳请海内学者和读者批评指教。

钱祯观 谨 识

1991年1月于浙江大学化学系

目 录

第一章 原子结构与化学键

§1-1 原子中电子的运动和能量状态	1
1-1-1 电子的波粒二象性	1
1-1-2 波函数、几率密度、电子云	2
1-1-3 量子数	5
1-1-4 原子轨道及角度分布	8
1-1-5 原子轨道的能级	11
§1-2 原子的电子构型和元素周期系	14
1-2-1 核外电子分布	14
1-2-2 元素周期系	15
1-2-3 元素某些性质的周期性变化	21
§1-3 化学键	27
1-3-1 共价键理论	29
1-3-2 杂化轨道理论	35
1-3-3 离子键	39
1-3-4 离子极化和键型变异	41
1-3-5 氢键	44
习题	46

第二章 化学反应的一般原理

§2-1 化学反应中的质量关系	50
2-1-1 物质的量与摩尔质量	50
2-1-2 溶液浓度的表示方法	52
2-1-3 等物质的量反应规则	56
§2-2 化学反应中的能量关系	59

2-2-1 热力学第一定律	59
2-2-2 化学反应的热效应与焓变	61
2-2-3 盖斯定律	63
2-2-4 标准焓变与标准生成焓	64
§2-3 化学反应速度	68
2-3-1 化学反应速度	68
2-3-2 化学反应速度与活化能	70
2-3-3 化学反应速度与浓度	72
2-3-4 化学反应速度与温度和催化剂	75
§2-4 化学反应平衡	78
2-4-1 化学反应平衡	78
2-4-2 化学反应平衡的移动	83
2-4-3 化学平衡在生产上的应用	87
习题	90

第三章 酸碱反应

§3-1 弱电解质的电离平衡	96
3-1-1 电离平衡	96
3-1-2 影响电离平衡的因素	99
3-1-3 电离度	99
§3-2 酸碱质子理论	101
3-2-1 酸碱反应中的质子传递	101
3-2-2 共轭酸碱对	102
3-2-3 酸碱的强弱	103
*3-2-4 非水溶剂中的酸碱强弱	104
§3-3 酸碱反应完成的程度	106
3-3-1 酸碱反应的平衡常数	106
3-3-2 酸碱反应的顺序	108
3-3-3 酸碱反应的程度	108
§3-4 酸碱溶液中氢离子浓度的计算	112
3-4-1 一元酸碱溶液	113

3-4-2 多元酸碱溶液	116
3-4-3 两性物质溶液	118
3-4-4 混合酸碱溶液	120
§3-5 pH 缓冲溶液	121
§3-6 弱酸存在形式的浓度计算	124
3-6-1 一元弱酸溶液	124
3-6-2 多元弱酸溶液	126
§3-7 无机酸碱化合物的性质及应用	129
3-7-1 无机酸碱化合物的性质	129
3-7-2 酸碱反应与无机制备	133
3-7-3 酸碱反应在化学分析中的应用	134
习题	136

第四章 沉淀反应

§4-1 强电解质溶液	141
§4-2 沉淀反应平衡	144
4-2-1 溶度积与活度积	144
4-2-2 溶度积和饱和溶解度	146
4-2-3 沉淀反应平衡的移动	147
§4-3 常见无机盐类的性质	150
4-3-1 卤化物	150
4-3-2 硫化物	152
4-3-3 含氧酸盐	153
4-3-4 无机盐类在水中的溶解度	155
§4-4 沉淀分离法	157
4-4-1 分级沉淀原理	157
4-4-2 氢氧化物沉淀分离法	158
4-4-3 硫化物沉淀分离法	161
§4-5 沉淀反应的应用	165
4-5-1 沉淀转化与无机制备	165
4-5-2 定性分析	167

4-5-3 沉淀滴定与重量分析	169
习题	171
第五章 配位反应	
§5-1 配位化合物	176
5-1-1 配位化合物的形成	176
5-1-2 常见的配位化合物	180
§5-2 配位共价键	182
§5-3 配位反应平衡	187
5-3-1 配合物的稳定常数	187
5-3-2 配位反应的条件平衡常数	189
§5-4 EDTA 配位反应的酸度条件常数	191
5-4-1 酸效应常数	191
*5-4-2 酸度条件常数	195
§5-5 有关配位反应平衡的计算	196
5-5-1 酸效应与配位平衡	296
5-5-2 溶度积与配位平衡	199
5-5-3 酸效应、溶度积与配位平衡	200
§5-6 配位反应的应用	201
5-6-1 化学分析中的应用	201
5-6-2 生物医药方面的应用	202
5-6-3 其它应用	204
习题	206
第六章 非氧化还原滴定分析	
§6-1 定量分析的一般程序	209
6-1-1 分析试样的采集	209
6-1-2 分析试液的制备	210
6-1-3 分析方法的选择	212
§6-2 滴定分析	213
6-2-1 滴定分析概述	213

6-2-2 标准溶液的配制	215
6-2-3 滴定分析结果的计算	217
§6-3 滴定分析对滴定反应的要求	218
6-3-1 非氧化还原滴定反应的条件	219
6-3-2 提高滴定反应的选择性	227
§6-4 滴定反应终点的确定	231
6-4-1 滴定指示剂的变色原理	231
6-4-2 滴定终点的确定	233
6-4-3 常用滴定指示剂	235
§6-5 终点误差与指示剂选择	241
6-5-1 滴定等当点物质浓度的计算	242
6-5-2 终点误差与终点误差图	243
6-5-3 滴定指示剂的选择	252
6-5-4 滴定反应条件与指示剂选择	254
§6-6 滴定分析应用实例	259
6-6-1 滴定方法	259
6-6-2 铵盐中氨的测定	261
6-6-3 硅酸盐中 SiO_2 的测定	262
6-6-4 碱液中 NaOH 及 Na_2CO_3 含量的测定	264
6-6-5 硼镁矿中硼含量的测定	265
6-6-6 水的硬度测定	266
习题	269

第七章 测量误差与数据处理

§7-1 测量的基本概念	272
7-1-1 测量与标准	272
7-1-2 测量的准确度	273
7-1-3 测量的精密度	274
§7-2 测量中的误差来源与减免方法	275
7-2-1 系统误差	275
7-2-2 随机误差	276

7-2-3 系统误差与随机误差的辩证关系	277
7-2-4 误差的校正方法	278
§7-3 测量数据的记录与运算	279
7-3-1 正确记录测量数据	279
7-3-2 有效数字的运算规则	280
§7-4 数据处理	282
7-4-1 标准偏差	282
7-4-2 置信度与置信区间	283
7-4-3 可疑数据的取舍	285
§7-5 误差的总合效应	290
7-5-1 系统误差的总合	291
7-5-2 随机误差的总合	294
7-5-3 系统误差与随机误差的总合效应	294
习题	295

第八章 氧化还原反应

§8-1 氧化还原反应的基本概念	297
8-1-1 氧化数	297
8-1-2 氧化与还原	297
8-1-3 氧化还原反应式的配平	299
§8-2 电极电势	300
8-2-1 电极电势的产生	300
8-2-2 相对电极电势与电池电动势	303
8-2-3 标准电极电势	305
8-2-4 条件电极电势	307
§8-3 氧化还原反应的程度、方向、次序	312
8-3-1 反应平衡常数	312
8-3-2 反应方向	314
8-3-3 反应次序	318
§8-4 氧化还原反应速度	321
§8-5 元素的标准电势图和氧化还原性质	323

8-5-1 元素的标准电势图及其应用	323
8-5-2 物质水溶液的稳定性	325
8-5-3 元素单质氧化还原性质的周期性	327
8-5-4 常用的氧化剂与还原剂	330
§8-6 化学电池和电解	332
8-6-1 化学电池	332
8-6-2 电解及其应用	333
习题	336

第九章 氧化还原滴定与电位分析

§9-1 氧化还原滴定反应的条件	343
§9-2 氧化还原滴定终点的确定	345
9-2-1 指示剂原理	345
*9-2-2 终点误差与终点误差图	347
*9-2-3 氧化还原滴定指示剂选择	354
§9-3 氧化还原滴定方法概述	360
9-3-1 高锰酸钾法和重铬酸钾法	360
9-3-2 碘法	362
§9-4 氧化还原滴定分析的应用实例	363
9-4-1 褐铁矿中铁含量的测定	363
9-4-2 硫酸铜中铜含量的测定	366
9-4-3 工业苯酚纯度的测定	368
§9-5 电位分析	369
9-5-1 参比电极	370
9-5-2 指示电极	372
9-5-3 离子电极膜电位的估量	374
9-5-4 pH测定	376
9-5-5 氟离子活度的测定(标准加入法)	378
§9-6 电位滴定分析	382
9-6-1 φ -V 曲线法	382
9-6-2 直线计算图解法	384

习题	386
----	-----

第十章 吸光光度分析法

§10-1 吸光光度分析法原理	389
10-1-1 发射光谱与吸收光谱的概念	389
10-1-2 物质对可见光的选择性吸收	391
10-1-3 光吸收的基本定律	393
10-1-4 标准曲线法	395
§10-2 分光光度计结构简介	396
§10-3 吸光光度法测量条件	397
10-3-1 入射光波长	398
10-3-2 参比溶液	400
10-3-3 显色反应条件	401
10-3-4 被测物浓度	404
10-3-5 吸光度的读数范围	405
§10-4 吸光光度法的应用	407
10-4-1 多组分的测定	407
10-4-2 示差法	408
10-4-3 光度滴定法	410
10-4-4 化学平衡常数的测定	411
习题	413

第十一章 层析分析

§11-1 分配层析	414
11-1-1 分配原理	414
11-1-2 纸层析与薄层层析	417
§11-2 离子交换层析	419
11-2-1 离子交换剂	419
11-2-2 离子交换层析	421
§11-3 吸附层析	422
11-3-1 液固层析	422
11-3-2 气固层析	423

习题.....	429
参考资料.....	430

附录

I 常用物理量和物理常数	431
II 一些不同状态物质的标准生成焓	432
III 弱酸和弱碱的电离常数	435
IV 常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	437
V 几种常用的缓冲溶液	438
VI 难溶化合物的溶度积常数 (18~25℃)	439
VII 金属离子配合物的稳定常数	442
VIII 电极电势常数	448
IX 一些化合物的相对分子质量 (Mr)	453
X 四位有效数字原子量表	456
XI 指数加减法表	458
XII 四位对数表	461
XIII 元素周期表	

第一章 原子结构与化学键

§1-1 原子中电子的运动和能量状态

1-1-1 电子的波粒二象性

迄今为止，已发现了109种元素。正是这些元素的原子，组成了大千世界的各式各样不同性质的物质。科学实验证明，物质是无限可分的。原子由原子核和电子组成，原子核中还包括更小的微粒——质子和中子等。原子、质子、中子、电子、……等统称为微观粒子。探讨微观粒子的运动规律与物质的化学性质之间的关系，是化学工作者关注的重要问题之一。

本世纪初，人们已经承认光既具有波动性，又具有粒子性，即波粒二象性。光的波动性表现如光的衍射和干涉现象；光的粒子性表现如光电效应，例如钾、铯等元素受光照射时会释放出电子。1924年，法国物理学家德布洛依 (L.de.Broglie)，在光的二象性启发下，大胆地提出了电子等微观粒子也具有二象性的设想。1927年这种设想由美国物理学家戴维森 (C.J.Davisson) 和盖末 (L.H.Germer) 的电子衍射实验所证实。

实验中，当一束电子流以一定的速率通过晶体粉末（起光栅作用）时，在照像底板上显示出明暗相间的衍射环纹（图1-1），这表明电子具有波动性。随后相继发现质子、中子、分子、原子等微观粒子都具有衍射现象，从而证实了波粒二象性是微观粒子的普遍特征。大量实验事实表明，微观粒子与宏观物体（如卫星、子弹等）两者的运动规律有显著的不同。宏观物体的运动遵循经典力学中的牛顿 (Newton) 定律。微观粒子的运动规律具有

自身的特点。量子力学就是在认识了微观粒子的普遍特征的基础上，于本世纪20年代发展起来的学科。

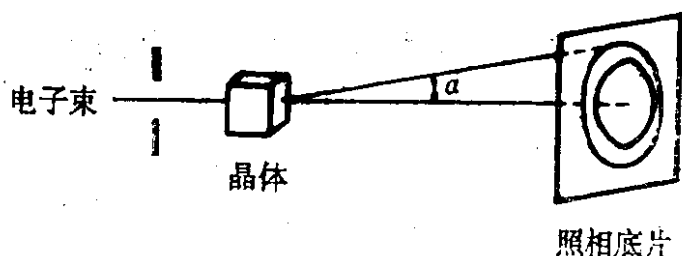


图1-1 电子的衍射示意图

1-1-2 波函数、几率密度、电子云

一、波函数

1926年奥地利物理学家薛定谔(E. Schrodinger)，从微观粒子的二象性出发，提出了一个描述原子或分子等微观粒子运动规律的方程，即薛定谔方程。它是量子力学中的基本方程。从数学上讲，它是一个“二阶偏微分方程”：

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (1-1)$$

薛定谔方程表达了微观粒子（原子、分子、质子、电子等）的运动规律，体现了微观粒子运动的粒子性和波动性的统一。对于氢原子来说，式中： ϕ 代表氢原子中电子运动的波函数； $\partial^2 \phi / \partial x^2$ ， $\partial^2 \phi / \partial y^2$ ， $\partial^2 \phi / \partial z^2$ 表示电子波函数 ϕ 分别对以原子核为中心的坐标 x, y, z 的二阶偏微分运算； m 、 E 和 V 分别为电子的质量和总能量以及电子相对于原子核的势能； h 为普朗克(Planck)常数。这里，描述电子粒子性的是质量(m)、总能量(E)、相对于原子核的势能(V)以及电子的位置坐标(x, y, z)；描述电子波动性的是波函数 $\phi(x, y, z)$ 。求解薛定谔方程的目的，是求出波函数 ϕ 以及 ϕ 相对应的能量 E 。如何求解该方程，不是本课程的任务，这里列出薛定谔方程的目的，主要是为了使读者进一步了解电子的波粒二象性。